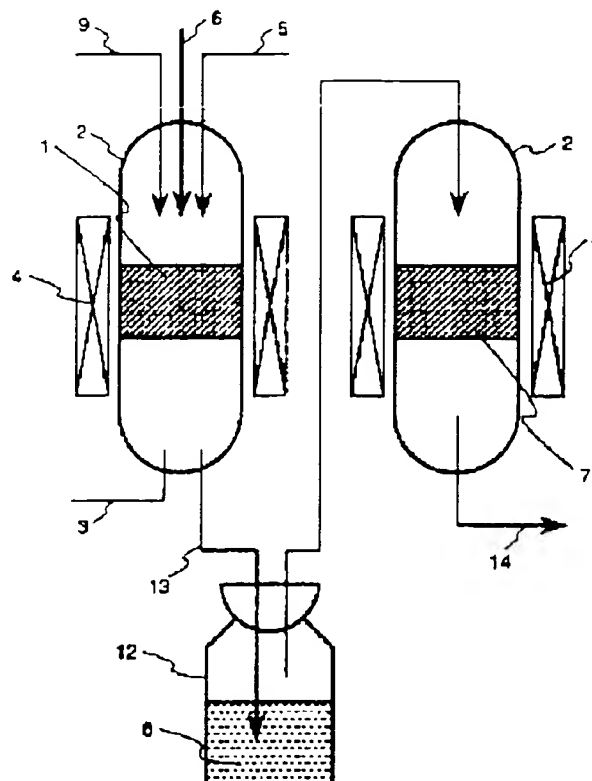


EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

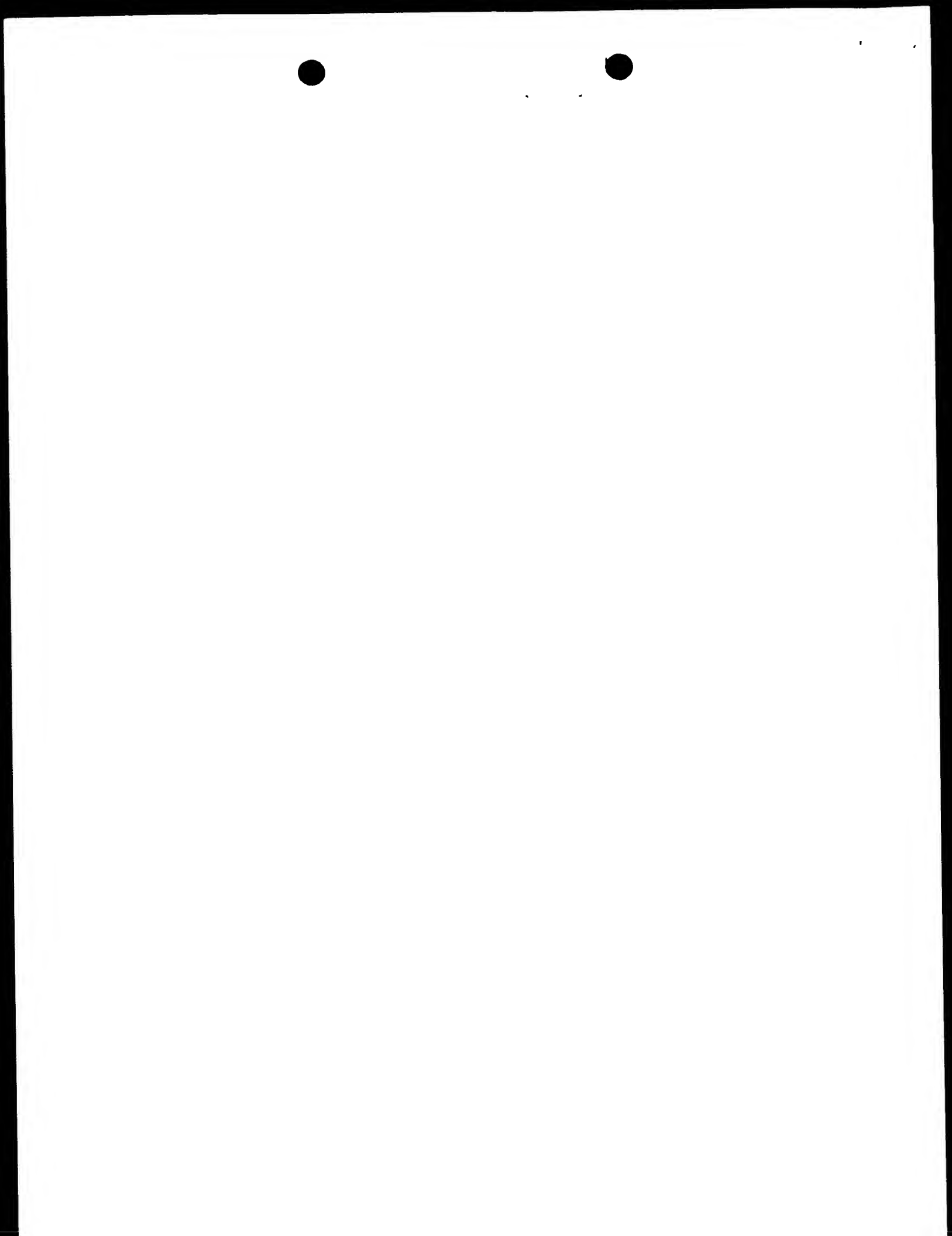
PUBLICATION NUMBER : 08238418
 PUBLICATION DATE : 17-09-96
 APPLICATION DATE : 06-03-95
 APPLICATION NUMBER : 07045233
 APPLICANT : HITACHI LTD;
 INVENTOR : IRIE KAZUYOSHI;
 INT.CL. : B01D 53/86 B01J 27/053 B01J 27/055
 TITLE : DECOMPOSITION TREATMENT METHOD FOR ORGANIC HALOGEN COMPOUND



ABSTRACT : PURPOSE: To efficiently decompose carbon monoxide generated in the decomposition of chlorofluorocarbon by a method in which a gas containing organic halogen compounds is contacted with water or an organic halogen compound decomposition catalyst in the presence of ozone at a specified temperature, and after the generated gas being absorbed and removed by contacting the gas with an aqueous alkaline solution, the gas flow is contacted with a carbon monoxide decomposition catalyst.

CONSTITUTION: In the decomposition treatment of an organic compound containing a halogen of fluorine, chlorine, or bromine (hereafter called chlorofluorocarbon), a chlorofluorocarbon supply system 6, an air supply system 5, and a water supply system 9 are connected with a reaction tube 2 filled with a chlorofluorocarbon decomposition catalyst 1, and the catalyst 1 is heated at 200-500°C in an electric furnace 4. In this way, chlorofluorocarbon is decomposed into CO, CO₂, HF, and HCl, and the exhaust gas 13 is introduced into a NaOH aqueous solution 8 in an alkaline absorption tank 12 to be neutralized and precipitated. The exhaust gas which passed through the tank 12 is discharged 14 after CO being oxidized during passage through a carbon monoxide oxidation catalyst layer 7.

COPYRIGHT: (C)1996,JPO



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-238418

(43) 公開日 平成8年(1996)9月17日

(51) IntCl. ⁴	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 D 53/86	Z A B		B 0 1 D 53/36	Z A B G
B 0 1 J 27/053			B 0 1 J 27/053	A
27/055			27/055	A

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平7-45233

(22) 出願日 平成7年(1995)3月6日

(71) 出願人 000005108

株式会社日立製作所

東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地

(72) 発明者 荒戸 利昭

茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株式会社日立製作所日立研究所内

(72) 発明者 菅野 周一

茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株式会社日立製作所日立研究所内

(72) 発明者 玉田 慎

茨城県日立市幸町三丁目1番1号 株式会社日立製作所日立工場内

(74) 代理人 弁理士 小川 勝男

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機ハロゲン化合物の分解処理方法

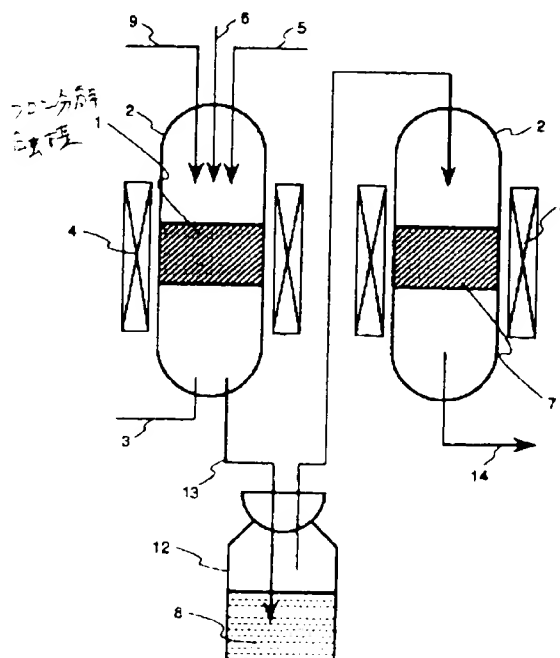
(57) 【要約】

【目的】 フロン分解時に発生する一酸化炭素を効率よく分解する。

【構成】 有機ハロゲン化合物含有ガスを、水或いはオゾンの存在下で有機ハロゲン化合物分解触媒と接触させて分解し、発生したガス種をアルカリ水溶液に接触させて吸収させた後、アルカリ水溶液を通過したガス流を酸素、オゾン或いは水素の存在下で一酸化炭素分解触媒に接触させる。

【効果】 フロン分解時に発生する一酸化炭素を、フロン分解工程に続く一連の工程の中で効率よく分解することができる。

図 1



【特許請求の範囲】

【請求項1】有機ハロゲン化合物を含有するガスを、水あるいはオゾンの存在する約200～500℃の温度環境で有機ハロゲン化合物分解触媒と接触させる工程と、前記触媒に接触させて発生したガス種をアルカリ水溶液と接触させて吸収除去する工程と、前記アルカリ水溶液を通過したガス流を酸素、オゾンあるいは水素の存在する雰囲気中で一酸化炭素分解触媒に接触させる工程とを有することを特徴とする有機ハロゲン含有ガスの分解処理方法。

【請求項2】請求項1において、前記有機ハロゲン化合物分解触媒がチタニアを主成分とし、さらに酸化タングステン、酸化モリブデン、酸化ジルコニウム、酸化バナジウム、酸化ニオブウム、酸化クロム、酸化マンガン、酸化コバルト、酸化ニッケルのうち少なくとも1種類の成分を触媒全体重量の約10～約40重量%及び硫酸根を同じく約3～10重量%含有することを特徴とする有機ハロゲン含有ガスの分解処理方法。

【請求項3】請求項1において、前記有機ハロゲン化合物分解触媒がチタニアを主成分とし、さらに酸化銀あるいは酸化銅を触媒全体重量の約10～約40重量%及び硫酸根を同じく約3～10重量%含有することを特徴とする有機ハロゲン化合物の分解処理方法。

【請求項4】請求項1において、前記有機ハロゲン化合物分解触媒がチタニアを主成分とし、さらに酸化タングステン、酸化モリブデン、酸化ジルコニウム、酸化バナジウム、酸化ニオブウム、酸化クロム、酸化マンガン、酸化コバルト、酸化ニッケル、酸化銀、酸化銅のうち少なくとも1種類の成分を触媒全体重量の約10～約40重量%含有し、さらに貴金属系元素を触媒全体重量に対して約10～約40重量%含有し、さらに硫酸根を同じく約3～10重量%含有することを特徴とする有機ハロゲン化合物の分解処理方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、フロンガス、トリクロロエチレン、臭化メチル等のフッ素、塩素、臭素のハロゲンを含有する有機化合物を効率良く分解するフロンの分解処理方法に関する。

【0002】

【従来の技術】フロンによるオゾン層破壊は地球規模の問題として注目され、その対応策が早急に必要とされている。フロンは化学的に非常に安定であり、毒性、可燃性、爆発性もなく、かつ熱の吸収・放出に優れた性能を持つことから、これまでに発泡剤、冷媒、洗浄剤等に大量に使用されてきたが、大気中に放出されると成層圏のオゾン層まで上昇し、フロンが分解する際に連鎖反応的にオゾン消費することが分かった。実際、オゾンホール等、オゾン層中のオゾンの減少が確認されている。オゾン層は、地球表面への有害紫外線の流入を防止してい

るが、オゾンの減少によって有害紫外線が大量に流入すると、皮膚ガン等人体への影響、さらには生態系への影響がでてくる。このため、現在、世界は、大気中へのフロン放出の禁止、フロンの使用の廃止の方向へ向かっている。

【0003】フロンを含有する廃棄物の一つである発泡ウレタンは、大部分が埋立て地に廃棄されている。この発泡ウレタンは、製造時に発泡剤として大量のフロンガスを使用しており、フロンは発泡ウレタン中の気泡中に含まれている。例えば、冷蔵庫の断熱材として使用されている発泡ウレタンの約15%、建材用ウレタンフォームの約40%はフロンガスである。また、フロンは自動車のエアコンの冷媒としても用いられているが、廃車時にはほとんど回収されず、大気中に放出されているのが現状である。

【0004】これらの廃棄物に含有されるフロンは、回収・分解処理せずに、埋立て処理あるいは焼却処理にまわされると、その一部は大気中に放出され、オゾン層破壊の原因となる。

【0005】フロンの分解処理法として従来より報告されているのは、主として高温での燃焼法である。しかしながら、この方法では大量の燃料を使用するためエネルギー効率が低く、また燃焼に伴って生成するハロゲンによる炉壁損傷の問題も残されている。さらに最近ではプラズマによる分解処理法（特開平4-279179号公報）、紫外線による分解法も報告されている。これらは多量の電力を必要とし、特に処理ガス中の有機ハロゲン化合物の含有量が低い場合にはエネルギーの損失が少なくない。これらに対して、触媒を使用する触媒分解法（特公平6-59388号公報、特開平3-42015号公報、特開平4-501380公報）は触媒の性能が充分高ければ、効率的には優れた方法であるといえる。

【0006】従来、有機ハロゲン化合物の分解触媒としては、例えば、特公平6-59388号公報に記載されている例としては TiO_2-WO_3 触媒がある。この触媒は TiO_2 の0.1～20wt%のWを含有するものであり、 CCl_4 の処理に375℃で分解率99%を1500時間保持している。また、大分大学の滝田等は $ZrO_2-Cr_2O_3$ 触媒を用いて500℃で有機ハロゲン化合物の分解を行っており、その結果 CCl_4 は100%分解するが、Fを含むフロン12では100時間連続分解の結果、分解率が60%まで低下したことを開示している

〔H6年度触媒研究発表会予稿集P. 514-515〕。すなわち、有機ハロゲン化合物中で触媒の活性を低下させる原因成分はClだけではなく、むしろFの影響の方が大きく、フロン等F含有有機ハロゲン化合物の分解にはさらに高温が必要とともに耐HF性の大きな触媒が必要である。

【0007】以上のような有機化合物の分解法及び分解システムに開示されている例の中で分解後の排気ガス成

分、特に一酸化炭素の無害化について言及した例は認められない。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上記した従来技術では必然的に発生する有害な一酸化炭素成分をフロン分解工程に続く一連の工程の中で連続的に分解し、効率良くフロンを分解処理すると同時に分解生成ガスを無害化する方法を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明においては、フロン分解工程として触媒による接触分解工程を用いることを特徴としている。さらに、本発明のもう一つの特徴は、フロン分解工程に続いてフロン分解熱もしくはそれ以下の熱量で一酸化炭素を酸化分解する工程を含むことを特徴としている。さらに本発明のもう一つの特徴はフロン分解工程と一酸化炭素分解工程と、さらにフロン分解生成ガス中に含まれる腐食性の高いガス成分を中和吸収して無害化する工程とを直列あるいは並列に設けることである。まず、フロン分解工程で使用する触媒として本発明者等が検討した結果、活性の第1成分として酸化チタン、第2成分としてタングステンを含有し、チタンとタングステンの割合が原子百分率で表して、チタンが20%以上91%以下、タングステンが80%以下9%以上の範囲にある場合に、優れた分解活性を示すとともに高い耐HF性のあることを見出した。この触媒はチタンとタングステンが酸化物混合物あるいは複合酸化物の形で存在している。

【0010】第3成分としては硫黄化合物、リン化合物のうち少なくとも一種以上を添加したもの、硫黄化合物をS換算で1~10重量%、リン化合物をP換算で1~10重量%添加すると有効であることを見出した。

【0011】さらにこれらの触媒の第4成分として金、白金、パラジウム、ロジウム、ルテニウムの中から選ばれた少なくとも一種以上の成分を添加すると、さらに低温での分解活性が向上することに気がついた。上記貴金属の担持量は、重量で0.01~5重量%の範囲にあると効果が大きい。0.01重量%以下では添加効果が十分ではなく、5重量%以上では貴金属粒子の粒成長が起りやすく、活性が逆に低下する。

【0012】さらには酸化チタンに、第2成分として銀、銅、クロム、モリブデンの中から選ばれた少なくとも一種以上を含有する触媒が高い有機ハロゲン化合物分解活性を示すことを見出した。このチタンと各金属は、混合物あるいは複合酸化物状態で存在しており、チタンと各金属の割合が原子百分率で表わして、チタンが20%以上97%以下であり、金属が80%以下3%以上の範囲にある場合に特に優れた分解活性を示すことを見出した。

【0013】また、本発明の有機ハロゲン化合物の分解処理方法は、室温で液体の有機ハロゲン化合物を処理す

る場合、触媒反応塔へ液体のまま送り、同時に反応物である H_2O も液体で送り、触媒層上部でガス化させて触媒層を通過させることを特徴とする。触媒層上部でガス化させる方法としてはアルミナ繊維、シリカ繊維、ガラス繊維等の充填物により滞留時間を増加してガス化することが望ましい。

【0014】分解生成ガス中の、腐食性が高く人体にも有害なフッ化水素、そして強酸性である塩化水素等は、水酸化ナトリウム、水酸化カルシウム等のアルカリ水溶液中を通し、中和無害化することが望ましい。

【0015】また、本発明の有機ハロゲン化合物の分解処理方法は、有機ハロゲン化合物分解触媒が充填された触媒反応塔と一体の反応塔の外周部に一酸化炭素酸化反応触媒を充填した空間を有し、有機ハロゲン化合物分解触媒層を通過した分解ガスを上記一酸化炭素反応触媒層を通過させ、生成ガス中の一酸化炭素を完全に無害な二酸化炭素に変換しておくことが望ましい。

【0016】さらには本発明の有機ハロゲン化合物の分解処理方法は、一酸化炭素酸化反応触媒層が有機ハロゲン化合物分解層と前記酸性成分中和無害化層を経た後に設置されている方法によっても有効である。

【0017】触媒の温度を上げる方法として、当然、電気炉等の加熱器を使用しても良く、他の高熱源との熱交換により有機ハロゲン化合物含有ガスの温度を触媒の働く温度まで上げてても良い。また、回収された有機ハロゲン化合物含有ガスに、水素、水蒸気、オゾンの少なくとも一種以上を含むガスを加えることもできる。この方法は建材用ウレタンフォーム、自動車の解体有機ハロゲン化合物回収処理にも適用できる。

【0018】本発明においては、分解生成ガスの処理工程を通過したガスを、その中のフロン濃度に応じて、回収フロンの分解工程へリサイクルしても良い。また、フロン処理対象物からフロンを回収する工程で得られるフロン含有ガスを、回収フロンの分解工程に送る際、空気、窒素、水素、酸素、ヘリウム等のガスで希釈しても良い。さらに、別の方法で回収されたフロンを、回収フロンの分解工程に加えても良い。

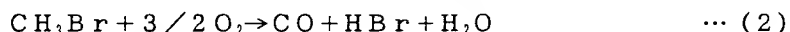
【0019】本発明における有機ハロゲン化合物分解触媒を調製するためのチタン原料としては、酸化チタン、加熱により酸化チタンを生成する各種チタン酸、硫酸チタン、塩化チタン、有機チタン化合物等を使用する。これらのチタン原料を水やアンモニア水、アルカリ溶液等で水酸化物の沈澱を生成し、最終的な焼成により酸化物を形成するのも好ましい方法である。フロン分解触媒原料として用いられる硫黄化合物、リン化合物としては、硫酸、硫酸アンモニウム、チオ硫酸アンモニウム、チオ硫酸ナトリウム、チオ硫酸カリウム、ピロ硫酸ナトリウム、ピロ硫酸カリウム、オルトリン酸、メタリン酸、亜リン酸、リン酸アンモニウム、リン酸二水素アンモニウム等が挙げられる。タングステン原料としては、

酸化タングステン、タングステン酸、パラタングステン酸アンモニウム等が好適である。本発明において、フロン分解触媒原料として用いられる貴金属源としては、塩化白金酸ジニトロアミン白金、塩化パラジウム、硝酸パラジウム、硝酸ロジウム、硫酸ロジウム、硝酸ルテニウム、塩化ルテニウム等が好ましい。また、銀原料としては硝酸銀、塩化銀、銅原料としては硝酸銅、硫酸銅、塩化銅、クロム原料としては硝酸クロム、硫酸クロム、塩化クロム等が好ましい。モリブデン原料としてはモリブデン酸、リンモリブデン酸、モリブデン酸アンモニウム等が好ましい。

【0020】フロン分解触媒の製造法は、触媒の製造に通常使用されている沈澱法、含浸法、混練法等のどれもが利用できる。またフロン分解触媒は押し成型、打錠成形、転動造粒等いずれの方法によっても作製することが可能である。この場合強度上昇や比表面積増加などの目的で他のセラミックスや有機物成分を混合することも有効である。同じ目的でアルミナやシリカ等の粒状担体



【0024】



エタン系の有機ハロゲン化合物の分解反応を実施するには、処理するガス中に水蒸気を有機ハロゲン化合物に対し、モル数で3倍以上存在するように調整しておく。このような雰囲気中で反応を実施することによって分解効率向上が期待される。また分解生成物が後処理の容易な形態のハロゲン化水素で得られるという長所もある。水蒸気量が有機ハロゲン化合物の3倍量に満たない場合には効果は十分ではない。

【0025】また、触媒と反応させる温度は300℃以上、600℃以下が好ましい。処理ガスの空間速度は2,000~100,000/時、5,000~50,000/時に設定されることが最も望ましい。

【0026】本発明で実施しうる反応容器の形状は、基本的には通常の固定層、移動層、流動層型のいずれもが使用可能である。

【0027】

【作用】本発明で使用する有機ハロゲン化合物触媒は、低温での活性が高く、また、耐HF性に優れるため高耐久性を示し、従来の触媒の様に分解に高温を必要とせず、有機ハロゲン化合物の分解に必要なエネルギーを大幅に減少させることができる。

【0028】有機ハロゲン化合物を分解処理する場合、HF、HCl等のガス成分が発生する。これら成分は高腐食性であり、装置材料の腐食が問題である。フロン分解触媒層を通過した分解ガスと装置との接触面積を極力低減することが望ましい。分解生成ガス中の一酸化炭素を触媒によって分解する層は、有機ハロゲン化合物分解生成ガスをアルカリ吸収液を通過した後に設置しておく方法と、有機ハロゲン化合物分解反応熱を利用する方法

に触媒成分を含浸等の方法で担持して使用することも有効である。また、セラミックスや金属製のハニカムや板にコーティングして使用することも有効である。

【0021】一酸化炭素酸化触媒にはアルミナやシリカ等の粒状担体に触媒成分を含浸等の方法で担持して使用することも有効である。この場合の触媒成分は白金、ロジウム、パラジウム、ルテニウム等の白金族金属元素であり、塩化白金酸ジニトロアミン白金、塩化パラジウム、硝酸パラジウム、硝酸ロジウム、硫酸ロジウム、硝酸ルテニウム、塩化ルテニウム等を原材料とすることが望ましい。

【0022】本発明の対象となる有機ハロゲン化合物は各種のフロン、トリクロロエチレン、臭化メチル等の有機化合物中にフッ素、塩素、臭素を含有する化合物である。フロン113と臭化メチルを例にとるとそれぞれ次のような反応が代表的なものである。

【0023】

【化1】

【化2】

との二方法がある。

【0029】

【実施例】以下、実施例にて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例にのみ限定されるものではない。

【0030】(実施例1)メタチタン酸スラリー(酸化チタンとして20重量%含有)250gとパラタングステン酸アンモニウム18.2gを播かい機により十分に混合する。得られたスラリーを150℃で約20h乾燥後、400℃で焼成する。得られた粉末を金型に入れ500kgf/cm²で圧縮成型する。圧縮するときの圧力としては300~3000kgf/cm²が好ましい。この成型品を500℃で2時間空気中で焼成する。こうして得られた触媒は金属成分の原子比でTi:W=9:1の組成を有する。この触媒を粉碎、篩い分けし、1~2mmの粒径のもの2mlを以下の実験に供した。

【0031】本実施例の装置の概念図を図1に示す。フロン分解触媒1を充填した反応管2にはフロン113を連続的に供給するフロン供給系6と空気を連続的に供給可能な空気供給系5と水を連続的に供給できる水供給系9が接続されている。反応管2中のフロン分解触媒は電気炉4によって430℃に加熱されている。フロンは反応管内で触媒によって分解され、CO、CO₂、HF及びHClになり、排ガス13として反応管外にでる。上記排ガスは次にアルカリ吸収槽12でNaOH水溶液8中に導入せられ、中和されてNaCO₃、NaF及びNaClとなり、アルカリ溶液中に沈澱する。アルカリ吸収槽を通過したアルカリ吸収排ガス10は次に一酸化炭素酸化触媒層7中を通過し、COを酸化し排気14され

る。

【0032】反応管は内径20mmの Hastelloy 製で内部に外径5mmの同じ材質の熱電対保護管3を有している。反応管を電気炉4で加熱し、熱電対で温度を測定する。水蒸気量の調整は、所定量の純水をポンプで反応管上部に供給し、蒸発させることで行った。供給した処理ガスは下記の組成を有する。

【0033】供給した処理ガスの組成

有機ハロゲン化合物 3%

(フロン113, トリクロロエチレン, 臭化メチルのい

ずれか)

水蒸気 0~15%

酸素 10~20%

窒素 残部

上記組成のガスを空間速度10,000毎時で反応管内に流した。反応温度を順次変えて有機ハロゲン化合物の分解率を測定した。分解率は次の式でもとめた。

【0034】

【数1】

$$\text{分解率} = \frac{\text{反応系出口の有機ハロゲン化合物濃度}}{\text{反応系に供給した有機ハロゲン化合物濃度}} \times 100\% \cdots (1)$$

【0035】 $\text{TiO}_2\text{-WO}_3$ 触媒によるフロン113ガス反応の結果を図2に示す。

【0036】CO酸化反応触媒にはパラジウム担持酸化スズを使用した。パラジウム担持酸化スズからなるCO酸化反応触媒は反応管の外周に設置した電気炉によって50~80℃に一定温度に加熱して使用した。

【0037】その結果、CO酸化反応触媒を通過しなかった排ガス中のCO濃度2.5%に対して、本実施例のパラジウム担持酸化スズ触媒を通過した後の排ガス中のCO濃度は3ppmにまで低下した。CO酸化反応触媒は本実施例のパラジウム担持酸化スズ以外にも白金-酸化アルミニウム-鉄系、銅-亜鉛-酸化アルミニウム系あ

るいは酸化銅系でも効果があることが確かめられた。しかし銅-亜鉛-酸化アルミニウム系では反応温度を150~200℃とすることが有効であった。

【0038】(実施例2)本実施例では、実施例1の $\text{TiO}_2\text{-WO}_3$ 触媒において、TiとWの割合を変化させた触媒を調製した。調製した触媒及び性能試験結果を表1に示す。フロン濃度6%, SV5000/時間, 触媒層温度430℃, フロン113, H_2O 供給量=分解必要理論量の1.7倍の条件での結果である。

【0039】

【表1】

表 1

触媒の種類と試験結果

Ti/W比 (金属モル)	分 解 率 (%)			
	300	350	430	500
9.5/0.5	96.7	97.5	98.2	98.9
9.0/1.0	97.4	98.7	99.3	99.6
8.5/1.5	98.8	99.1	99.9	99.9
8.0/2.0	98.2	98.9	99.6	99.9

【0040】(実施例3)図3は図1の基本フローシートに対する他の実施例を示すものである。図1との違いは一酸化炭素酸化触媒層がフロン分解触媒と同一の反応管内に有り、フロン分解反応の予熱を利用して酸化触媒反応によって一酸化炭素を酸化する。この際の一酸化炭素酸化触媒には実施例1と同一のパラジウム担持酸化スズを使用した。同触媒は熱電対15によって50~80℃になるように冷却制御した。その結果、CO酸化反応触媒を通過しなかった排ガス中のCO濃度1.7%に対して、本実施例のパラジウム担持酸化スズ触媒を通過した後の排ガス中のCO濃度は1.5ppmにまで低下した。

【0041】

【発明の効果】本発明によれば、フロン分解時に発生する一酸化炭素を、フロン分解工程に続く一連の工程の中

で効率よく分解することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施例を示すフロン分解装置の概略図。

【図2】フロン分解率の経時変化を示すグラフ。

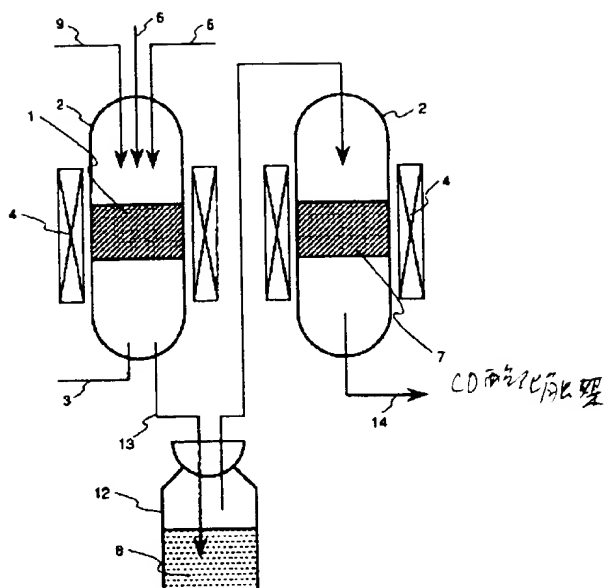
【図3】本発明の他の実施例を示すフロン分解装置の概略図。

【符号の説明】

1…フロン分解触媒、2…反応管、3…熱電対保護管、4…電気炉、5…空気供給系、6…フロン供給系、7…一酸化炭素酸化触媒層、8… NaOH 水溶液、9…水供給系、10…アルカリ吸収排ガス、11…触媒温度調整熱電対、12…アルカリ吸収槽、13…排ガス。

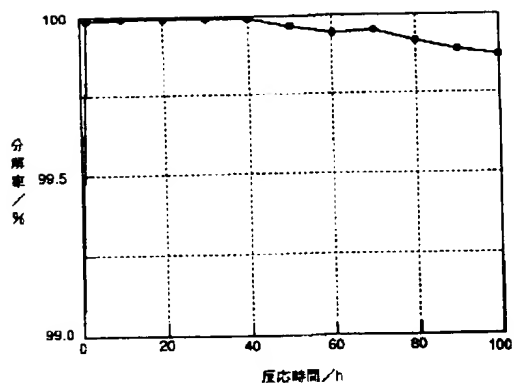
【図 1】

図 1



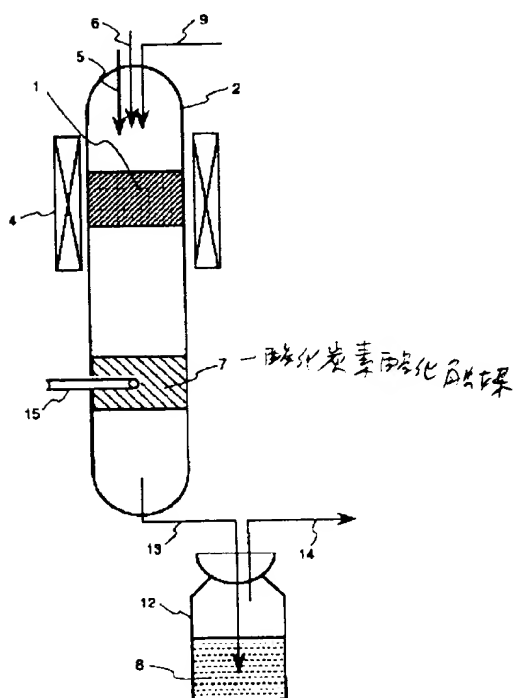
【図 2】

図 2



【図 3】

図 3



フロントページの続き

(72)発明者 入江 一芳
茨城県日立市幸町三丁目 1 番 1 号 株式会
社日立製作所日立工場内

